

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—53184

⑪Int. Cl.<sup>2</sup>  
C 08 F 20/18  
B 29 D 7/14  
C 08 F 2/02  
C 08 F 4/34

識別記号 ⑫日本分類  
26(3) B 162.21  
26(3) A 16  
26(3) A 273.1  
25(5) F 1

⑬公開 昭和54年(1979)4月26日  
庁内整理番号 7823—4 J  
7327—4 F  
6358—4 J  
7195—4 J  
⑭公開 発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 21 頁)

⑭連続重合方法

⑮特 願 昭52—119814  
⑯出 願 昭52(1977)10月4日  
⑰発 明 者 加藤安之  
新居浜市星越町7番17号

⑱発 明 者 森谷雅彦  
新居浜市前田町9番22号  
⑲出 願 人 住友化学工業株式会社  
大阪市東区北浜5丁目15番地  
⑳代 理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

連続重合方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 上下位置関係にある2つの連続した移動バンドを同一方向へ同一速度で走行せしめ、該移動バンドの両辺にそれぞれ少なくとも1個の連続したガasketを両移動バンドと接触した状態で走行させて移動バンド間の空間をシールし、メチルメタクリレートを主成分とする重合率15～85重量%のシラップに重合開始剤としてジアルキルパーオキシジカーボネート(ただしそれぞれのアルキル基は4～10個の炭素原子を有する)を溶解させた重合性液状組成物を該移動バンド間の空間内に連続的に供給し、該組成物が重合する熱水重合区域を両移動バンドとともに通過走行させて重合せしめ、この際重合開始剤であるジアルキルパーオキシジカーボネート(ただしそれぞれのアルキル基は4～10個の炭素原

子を有する)がシラップ100重量部に対するモル部数と熱水重合区域の温度との関係が第1図の点A( $2 \times 10^{-6}$ 、90)、B( $1.5 \times 10^{-6}$ 、90)、C( $1.5 \times 10^{-6}$ 、60)、D( $1.8 \times 10^{-4}$ 、60)、E( $2 \times 10^{-6}$ 、85)の各点を直線で結んでできる閉領域内の条件下で重合せしめ、最後に熱処理区域を通過走行せしめて重合を完結し、該移動バンド間の他端より板状重合物を取出すことを特徴とする連続重合方法。

- (2) 重合開始剤であるジアルキルパーオキシジカーボネートがジ-n-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-iso-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-エトキシエチルパーオキシジカーボネート、ジ-8-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)

パーオキシジカーボネートから選ばれた少なくとも1種類である特許請求の範囲第1項記載の連続重合方法。

(3) シラップの粘度が25℃において5ポイズ以上である特許請求の範囲第1項記載の連続重合方法。

(4) 重合開始剤としてジアルキルパーオキシジカーボネート(ただしそれぞれのアルキル基は4~10個の炭素原子を有する)と他の遊離基型開始剤と併用して使用する特許請求の範囲第1項記載の連続重合方法。

(5) 重合開始剤としてジアルキルパーオキシジカーボネート(ただしそれぞれのアルキル基は4~10個の炭素原子を有する)とラウロイルパーオキサイドまたはターシャリブチルパーオキシビバレートとを配合して使用する特許請求の範囲第4項記載の連続重合方法。

(6) シラップにアクリル酸アルキルエステル(ただしアルキル基は1~8個の炭素原子を有する)を含有させる特許請求の範囲第1項

記載の連続重合方法。

(7) シラップに含有させるアクリル酸アルキルエステル(ただしアルキル基は1~8個の炭素原子を有する)がメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレートから選ばれた少なくとも1種類であり、シラップ全重量に対して0.5~1.5重量%である特許請求の範囲第6項記載の連続重合方法。

(8) 熱処理区域の温度が110~150℃である特許請求の範囲第1項記載の連続重合方法。

#### 8. 発明の詳細な説明

本発明はメチルメタクリレートを主成分とするシラップに重合開始剤であるジアルキルパーオキシジカーボネートを溶解させた重合性液状

組成物を移動バンド間の空間に連続的に供給して重合させ、メタクリル樹脂の板状重合物を連続的に製造する方法に関するものである。

一般にメチルメタクリレートから透明性、光沢、耐候性などのすぐれたメタクリル樹脂の板状重合物を製造する方法として、2枚の強化ガラスを用いるセルキャスト法が知られている。しかしこの方法はセル組立、注液、解栓と回分式操作であり、大部分手動であるため人手を多く要し、製造コストが高いため合理化が検討され、セルキャスト法に代わる連続キャスト法が開発され、工業化されている。

連続キャスト法としては例えばアメリカ特許第2500728号公報、特公昭46-41602号公報、同49-85818号公報、同49-86944号公報などに示されているように、上下に位置した2つのエンドレスバンドの間にメチルメタクリレートと重合開始剤からなる重合性化合物を注入してバンドの移動とともに、まず熱水によって重合させる本重合と、次いで熱風あるいは

遠赤外線ヒーターによる熱処理とによってメチルメタクリレートの重合を完結させ、他端より板状重合物を取り出して製造する方法が知られている。しかし連続キャスト法は設備費が高く、メタクリル樹脂板の製造コストが高くなるので短時間で重合する生産効率の高い重合技術が要求される。一方一般に重合時間を短くすると重合時に樹脂板が発泡したり、樹脂板を加工のために加熱した場合に発泡したり、また耐溶剤性が悪くなる等の欠点が見られる。したがって例えば板状重合物の厚みが8mm以下のときでも本重合と熱処理時間とに要する全重合時間は特公昭48-16718号公報、同48-16998号公報、同48-16994号公報で知られているように80分~60分以下にはできなかった。

本発明は連続キャスト法によって製造コストが安く、かつ品質もすぐれた板状重合物を製造する方法を提供するもので、その要旨はメチルメタクリレートを主成分とする重合率15~85重量%のシラップに重合開始剤であるジア

ルキルバーオキシジカーボネートを溶解させた重合性液状組成物を移動バンド間の空間に供給して重合させ、メタクリル樹脂の板状重合物を連続的に能率良く製造することを特徴とするものである。

さらに本発明は製造される板状重合物の厚みが8mm以下のときは本重合時間を20分以内に、8mmより厚みが大きく4mm以下のときは25分以内に、4mmより厚みが大きく6mm以下のときは30分以内にそれぞれ本重合時間を短縮することが可能であり、その上熱処理も短い時間で残留モノマーを1.5重量%以下にすることが可能である。

連続キャスト法によるメタクリル樹脂の板状重合物を能率良く製造し、かつ市場性のあるすぐれた品質にするためには次の5つの条件が満足されていることが好ましい。

- (1) 製造される板状重合物の厚みが特に8mm以下のときは本重合時間が20分以内、好ましくは15分以内であり、熱処理時間も10

本重合中あるいは熱処理中に発生するため、特に本重合条件を適切に選択することが必要である。

また(8)の点に関しては製造された板状重合物の残留モノマー量が1.5重量%を越えるときは熱変形温度が低下したり、クリープ特性が悪くなるため好ましくない。この残留モノマー量は熱処理条件を本重合条件とともに適切に選択することが必要であり、勿論熱処理時間も板状重合物の生産能率に影響を与えることは言うまでもなく、できるだけ短いことが望ましく、(1)で述べたように厚みが8mm以下のとき10分以内であることが必要である。

(4)の点については製造されたメタクリル樹脂の板状重合物はジクロロメタンのような溶媒で接着加工されることが多いので溶剤接着可能であることが必要である。また同時に溶媒によりクレーシングを生じては商品価値を損うので耐溶剤性にもすぐれていることが必要である。

(5)の点についてはメタクリル樹脂の板状重合

分以内であること。

- (2) 本重合中あるいは熱処理中に板状重合体に気泡が発生しないこと、すなわち製造された板状重合体に重合気泡が存在しないこと。

- (3) 製造された板状重合物中の残留モノマー量が1.5重量%以下であること、すなわち板状重合物の熱変形温度が高いこと。

- (4) 溶剤接着可能であり、かつ耐溶剤性にすぐれていること。

- (5) 製造された板状重合物を180℃で80分間加熱したときに気泡が生じないこと、すなわち加熱気泡が起らないこと。

(1)の点については連続キャスト法の重合装置は多額の設備投資を必要とするために生産能率をよくすることが必要不可欠の条件であることを表わしている。

さらに、(2)の点については製造された板状重合体に気泡が存在することはメタクリル樹脂の商品価値を著しく損うものであり、この気泡は

物は通常加熱して、曲げ加工や真空成形によって加工されるが、このとき板状重合物の加熱発泡し始める温度が低いと加熱中に気泡が生じ、その商品価値を失うため、板状重合物が180℃で80分間加熱されたとき発泡が生じないようにしなければならない。

以上述べた5つの条件は連続キャスト法によってメタクリル樹脂の板状重合物を能率良くすぐれた品質にするための必須の条件であり、またこの5つの条件が同時に満足されなければならない。

本発明者等が前記した5つの条件を同時に満足させるために、現在連続キャスト法で採用されているような重合開始剤、2,2-アソビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(以下ADVNという)やラウロイルバーオキサイド(以下LPOという)を使用して、例えば厚みが8mm以下の板状重合物を得るように種々の条件で重合を行った結果、本重合時間を80~40分と長くすれば、前記の(2)、(8)、(4)、(5)の条件

だけを同時に満足させることは可能であった。しかしながら、ADV N や LPO を用いて板状重合物の厚みが例えば 8 mm 以下のとき前記 (1) の条件すなわち本重合時間を 20 分以内、好ましくは 15 分以内とするために、ADV N や LPO の使用量を増加させると、得られた板状重合物に重合発泡が存在していたり、あるいは 180℃ よりも低い温度で加熱発泡を起したりして満足な品質の板状重合物を得ることができず、また ADV N や LPO の使用量を増加させずに熱水重合区域の温度を高くして本重合時間を短縮しようとしても、得られる板状重合物に重合発泡が存在して満足な板状重合物を得ることができないことが判明した。このことは、現在連続キャスト法で使用されている重合開始剤 ADV N や LPO を用いたのでは、前記した 5 つの条件を同時に満足させることは不可能であり、したがって製造コストを安く、かつ市場性のあるすぐれた品質の板状重合物を得ることはできないことを表わしている。

熱処理温度範囲の下で重合することにより、短時間の熱処理で板状重合物中の残留モノマー量を 1.5 重量% 以下にすることが可能であり、得られた板状重合物の品質も重合発泡が存在せず、熱変形温度が高く、溶剤接着可能で耐溶剤性にもすぐれており、さらには 180℃、80 分の加熱でも発泡しないなどの多くの効果を見出し、生産能率のさらに一層の向上が可能になった。

本発明で移動バンド間の空間に供給されるメチルメタクリレートの主成分とするシラップは重合率 15～85 重量%、好ましくは 20～80 重量% のものが使用され、そのシラップの粘度は 25℃ において 5 ポイズ以上であることが好ましい。シラップの重合率が 15 重量% より少ないときは板状重合物の生産能率が悪くなり、例えば板状重合物の厚みが 8 mm 以下のとき本重合時間が 20 分以内で品質のすぐれたメタクリル樹脂の板状重合物を製造することが困難となり、ましてや本重合時間を 15 分以内にするとは不可能である。一方シラップの重合率が

本発明は前記した 5 つの条件を同時に満足する連続重合方法を提供するものである。

すなわち、特に、本発明は重合開始剤としてジアルキルパーオキシジカーボネートの特定の範囲の使用量を用いて、特定の重合温度範囲と熱処理温度範囲の条件の下で、メチルメタクリレートを主成分とし、重合率が 15～85 重量% のシラップを重合させることにより、前記 5 つの条件を同時に満足させるメタクリル樹脂の板状重合物を連続的に製造する方法を見出したものであり、これによって最終的に製品として得られる板状重合物の厚みが 8 mm 以下のとき本重合時間を 20 分以内さらには 15 分以内も可能であり、さらに厚みが 8 mm より大きく 4 mm 以下のときは 25 分以内に、4 mm より大きく 6 mm 以下のときは 80 分以内にするのが可能である。

さらに本発明によって本重合時間が短縮されるのみならず ADV N や LPO を使用したときと比較して、また本発明の特定の重合温度範囲と

85 重量% より多いときはシラップ粘度が高くなるためシラップを移動バンド間の空間へ供給するのに困難となるため好ましくない。シラップの粘度は 25℃ において 5 ポイズ以上であることが好ましく、5 ポイズ以下であると本重合時間を短縮したとき重合時の発泡が生じやすく、また製造された板状重合物の品質、特に加熱発泡し始める温度が低くなりやすい。一方シラップ粘度が高くなると移動バンド間の空間へシラップを供給するのが困難となるため、通常シラップ粘度の上限は 100 ポイズまでである。即ち、シラップは重合率 15～85 重量% で、かつ 25℃ の粘度が 5～100 ポイズのものを使用するのが好ましい。

本発明に用いるメチルメタクリレートを主成分とするシラップはシラップ全重量に対して 80 重量% 以下の量であればメタクリル酸アルキルエステル（ただし、アルキル基は 2～8 個の炭素原子を有する）、スチレンおよびそのハロゲン置換もしくはアルキル置換誘導体、酢酸ビニ

ル、アクリロニトリルまたはその誘導体、アクリル酸アルキルエステル（ただしアルキル基は1～8個の炭素原子を有する）などを含有することができる。特に本重合時間を短縮したとき加熱発泡し始める温度を高くするためにアクリル酸アルキルエステルが効果的に用いられる。

アルキル基の炭素原子が1～8個のアクリル酸アルキルエステルとしては、例えばメチルアクリレート、エチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレートから選ばれた少なくとも1種類が用いられ、特にメチルアクリレートとエチルアクリレートが好ましい。

アクリル酸アルキルエステルの量はシラップ全重量に対して0.5～1.5重量%の範囲で使用される。アクリル酸アルキルエステルの量が0.5

重量%より少ないときは得られた板状重合物の加熱発泡し始める温度を高くする効果が現れない。また1.5重量%より多くなるにつれて板状重合物の熱変形温度が低くなり耐溶剤性が低下するため好ましくない。さらにアクリル酸アルキルエステルの含有により意外にもより短時間の熱処理で板状重合物中の残留モノマー量を1.5重量%以下にすることが可能であることをも見出した。

さらに本発明において本発明の目的を達成する範囲内の量であれば必要に応じて前記シラップに熱安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、可塑剤、離型剤および各種の充てん剤などを含有させて使用してもよい。

本発明のメチルメタクリレートを主成分とする重合率15～85重量%のシラップを調整するには、メチルメタクリレートもしくはメチルメタクリレートと前記メチルメタクリレートと共重合可能な単量体およびまたは前記添加剤、充てん剤を含む混合物を一部重合させ所定の重

合率、組成にするか、メチルメタクリレートまたは前記混合物を一部重合させたのち、前記メチルメタクリレートと共重合可能な単量体およびまたは前記添加剤、充てん剤を添加して所定の重合率、組成にするか、およびこれらの単量体あるいは混合物を重合して得られた重合体をメチルメタクリレートもしくはメチルメタクリレートと共重合可能な前記単量体およびまたは前記添加剤、充てん剤を含有するメチルメタクリレートに溶解させて所定の重合率、組成にする。

本発明の重合開始剤であるジアルキルパーオキシジカーボネートとはそれぞれのアルキル基が4～10個の炭素原子を有するものであり、例えばジ-n-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-iso-ブチルパーオキシジカーボネート、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジ-エトキシエチルパーオキシジカ

ーボネート、ジ-8-メトキシブチルパーオキシジカーボネート、ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートなどの中から選ばれた1種類または2種類以上を併用して用いることができる。さらに本発明におけるジアルキルパーオキシジカーボネートの使用量の重量に対して10倍量以下の重量であれば取扱性、作業安全性などの目的で、ジブチルフタレートやジオクチルフタレートのようなジアルキルパーオキシジカーボネートと反応し難い可塑剤、およびミネラルスピリットやトルエンのようなジアルキルパーオキシジカーボネートと反応し難い希釈剤をジアルキルパーオキシジカーボネートとともに用いることができる。

本発明の重合開始剤であるジアルキルパーオキシジカーボネートの使用量は、本発明のシラップ100重量部に対するジアルキルパーオキシジカーボネートのモル部数と熱水重合区域の温度との関係が第1図で示された点A(2×

件の中でも次の条件が好ましい。

$1.0 \times 10^{-5}$ 、90)、B ( $1.5 \times 10^{-4}$ 、90)、C ( $1.5 \times 10^{-3}$ 、60)、D ( $1.8 \times 10^{-4}$ 、60)、E ( $2 \times 10^{-4}$ 、85)の各点を直線で結んでできる閉領域内に含まれるように熱水重合区域の温度をジアルキルパーオキシジカーボネートの使用量とともに選択することによって前述した5つの条件を同時に満足して板状重合物を製造することができる。

一般に、最終的に製品として得られる板状重合物の厚みが大きくなるほど重合熱の発生によって重合発泡が起りやすいため、第1図の閉領域内の条件の中でもジアルキルパーオキシジカーボネートの量が少なく、熱水重合区域の温度が低い条件が好ましい。このことは逆に言えば最終的に製品として得られる板状重合物の厚みが小さくなるほど重合熱の発生による重合発泡が起り難く、従って重合速度が大きい条件で行うことができることを表わしている。

以上のことから最終的に得られる板状重合物の厚みに応じて第1図の閉領域内で限定した条

(1) 最終的に得られる板状重合物の厚みが8mm以下のときは、本発明のシラップ100重量部に対するジアルキルパーオキシジカーボネートのモル部数と熱水重合区域の温度との関係が第2図の点A ( $5 \times 10^{-5}$ 、90)、B ( $1.5 \times 10^{-4}$ 、90)、C ( $1.5 \times 10^{-3}$ 、65)、D ( $2.5 \times 10^{-4}$ 、65)、E ( $5 \times 10^{-5}$ 、85)の各点を直線で結んでできる閉領域範囲に含まれるような条件が好ましい。

(2) 最終的に製品として得られる板状重合物の厚みが8mmより大きく4mm以下のときは、本発明のシラップ100重量部に対するジアルキルパーオキシジカーボネートのモル部数と熱水重合区域の温度との関係が第3図の点A ( $8 \times 10^{-5}$ 、90)、B ( $1.5 \times 10^{-4}$ 、85)、C ( $1.5 \times 10^{-3}$ 、60)、D ( $2.5 \times 10^{-4}$ 、60)、E ( $8 \times 10^{-5}$ 、85)の各点を直線で結んでできる閉領域

範囲に含まれるような条件が好ましい。

(B) 最終的に製品として得られる板状重合物の厚みが4mmより大きく6mm以下のときは、本発明のシラップ100重量部に対するジアルキルパーオキシジカーボネートのモル部数と熱水重合区域の温度との関係が第4図の点A ( $2 \times 10^{-5}$ 、90)、B ( $1.5 \times 10^{-3}$ 、80)、C ( $1.5 \times 10^{-3}$ 、60)、D ( $1.8 \times 10^{-4}$ 、60)、E ( $2 \times 10^{-5}$ 、85)の各点を直線で結んでできる閉領域範囲に含まれるような条件が好ましい。

本発明の第1～4図における直線ABは重合発泡における熱水重合区域の温度のジアルキルパーオキシジカーボネートに対する上限値の境界を、直線BCは製品として得られる板状重合物を180℃で80分間加熱したときの加熱発泡に対するジアルキルパーオキシジカーボネートの使用量の上限値の境界を、直線CD、DE、EAは板状重合物を得るための本重合時間が目的の時間内であるためのジアルキルパーオキシ

ジカーボネートの使用量に対する熱水重合区域の温度の下限値の境界をそれぞれ表わしている。これら本発明の第1～4図における直線AB、BC、CD、DE、EAによって、ジアルキルパーオキシジカーボネートの使用量と熱水重合区域の温度との関係の閉領域が形成され、この閉領域内の範囲の条件下であれば、本発明のシラップを用いて重合させることによって容易に前述した5つの条件を同時に満足する板状重合物を得ることができるのである。なお本発明の第1～4図におけるジアルキルパーオキシジカーボネートの量は対数目盛で表わされている。

さらに、本発明のシラップを用い、ジアルキルパーオキシジカーボネートの使用量と熱水重合区域の温度との関係を第1図の閉領域内で行ない、続いて熱処理を110～150℃の温度で行うとき、板状重合物中の残留モノマー量は非常に短時間に1.5重量%以下になり、品質的に熱変形温度が高く、耐溶剤性にすぐれた板状重合物を得ることができる。

また本発明の重合開始剤であるジアルキルパーオキシジカーボネートの他に本発明で最終的に得られる板状重合物の加熱発泡し始める温度を180℃よりも低くせず、重合発泡を生じない範囲の量であればさらに残留モノマー量を減少させる目的のために、またその他必要に応じて他の重合開始剤を併用してもよい。

本発明の重合開始剤であるジアルキルパーオキシジカーボネートと併用される開始剤としては一般の遊離基型開始剤が使用されるが、残留モノマー量をさらに減少させ、しかも最終的に得られる板状重合物の加熱発泡し始める温度を180℃よりも低くせず、重合発泡を生じなくするためには特にラウロイルパーオキシドまたはターシャリブチルパーオキシドバレートが有利に用いられる。

本発明に用いられる製造装置は一般にダブルバンドコンベヤとして知られている装置であり、上下位置関係にある2つの連続した移動バンドを同一方向へ同一速度で走行せしめ、該移動バ

合物の表面に凹凸面の模様をつけることもできる。一般に金属バンドを使用するときはその厚みが0.1～8mm、特に0.5～2mmのものを使用するのが好ましい。

本発明の前記重合性液状組成物を前記移動バンドとともに走行させ、該移動バンドの外部より加熱して該組成物の重合を行うが、加熱区域は熱水重合区域と熱処理区域に区分されている。そして熱水重合区域では移動バンドの外部に熱水をシャワー状に散布するかあるいは熱水浴中を該移動バンドを走行させるなどして加熱するが、熱水温度は熱水重合区域全般にわたって一定にしてもよく、あるいは段階的または連続的に変えてもよい。本発明の前記重合性液状組成物はこの熱水重合区域を前記移動バンドとともに通過走行する間に重合し、一般に重合率80～95重量%に達し、残りは熱処理区域で重合させられる。したがって、熱水重合区域では大部分の重合反応が行われるため、この区域での重合は特に本重合と一般に呼ばれている。

ンドの両辺にそれぞれ少なくとも1個の連続したガasketを該両移動バンドと接触した状態で走行させて該移動バンド間の空間をシールし、前記重合性液状組成物を該空間内に連続的に供給し、該組成物が重合する熱水重合区域および熱処理区域を通過走行させ、該移動バンド間の他端より板状重合物を連続的に取出して製造するための装置である。そして前記ガasketと前記両移動バンドとの接触を保ち、かつ該バンド間の間隔を板状重合物の目的とする厚みに応じて所定の距離に設定維持するための機構および前記重合性液状組成物の重合による容積変化に追随する機構を備えている装置である。

さらに、本発明に用いられる製造装置における移動バンドの材料としては鋼またはステンレス鋼などの金属製エンドレスバンドが望ましいが、さらにまた金属バンドの上にプラスチックフィルムを重ねて使用することもできる。金属バンドの上に重ねて使用されるプラスチックフィルムが凹凸面を有するとき、得られる板状重

本発明の前記重合性液状組成物は熱水重合区域に続いて熱処理区域を前記移動バンドとともに通過走行するが、この熱処理区域では移動バンドの外部に熱風をあてるかあるいは遠赤外線ヒーターを用いるなどして加熱し、熱処理温度は熱処理区域全般にわたって一定にしてもよく、あるいは段階的または連続的に変えてもよい。本発明の前記重合性液状組成物はこの熱処理区域の終了までに実質的に重合を完結させられる。

このように、本発明の前記重合性液状組成物は前記移動バンド間の空間に供給され、熱水重合区域と熱処理区域を該移動バンドとともに通過走行する間に実質的に重合を完結させられ、該移動バンド間の他端より板状重合物が取出されるが、熱処理区域に続いて冷却区域を設け、板状重合物を取出す前に冷却するのが望ましい。一般に取出すときの板状重合物の温度が100℃以下好ましくは90℃以下になるように冷却するのが望ましく、冷却の方法としては前記移動バンドの外部に冷水あるいは冷風をシャワー状

に散布するかあるいはあてる方法あるいは室温で放冷する方法などがある。

次に、本発明に用いられる製造装置の一例を具体的に図面によって説明する。

第5図において、エンドレスバンド1および2はそれぞれプーリー3と4および5と6によって張力を与えられ、プーリー4と6を同一周速度で駆動してバンド1および2を走行させ、一端のプーリー3と5の開口部より重合性液状組成物とガスケットを連続的に供給し、他端のプーリー4と6の開口部より板状重合物を取出す。

第5図では、下側バンドが上側バンドより長い場合を示しており、本重合を開始する点、即ちA点から冷却区域の終点、即ちF点までの熱水重合区域、熱処理区域、冷却区域の位置関係を表わしている。即ち、第5図においてA点からD点までが熱水重合区域を、D点からE点までが熱処理区域を、E点からF点までが冷却区域をそれぞれ表わし、移動バンド1および2が

から板状重合物の取出口までの上下バンドの走行様式が水平であっても、あるいは直線で傾斜していても、あるいはさらに自然彎曲していてもよい。そしてさらに重合性液状組成物の移動バンド間の空間への供給口において、該組成物の一定量を保持するための装置などを設けてもよい。

本発明で使用されるガスケットは一般にプラスチック製の紐状のものが用いられ、例えば軟質ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、天然ゴムその他のゴムなどの可撓性プラスチックが素材として用いられる。一般には軟質ポリ塩化ビニルが用いられ、ポリ塩化ビニル100重量部に対してジオクチルフタレートなどの可塑剤を80~170重量部を含有するものが好ましい。ガスケットの形状は断面が正方形、長方形、円形のいずれでも良く、一般には中空のパイプ状のものが好ましい。

特開 昭54-53184 (公)

それぞれの区域を順次通過走行することを表わしている。そして移動バンド1および2が、A点からB点までは水平に対してA点がB点より高く位置して直線で傾斜して走行し、B点からC点までは凹状に彎曲して走行し、C点からF点まではF点がC点より高く位置して直線で傾斜して走行することを表わしている。

第5図においてはA点からB点までの区域においてフレーム構造の非回転支持体7で上下バンドを支持し、かつ上下バンド間を所定の距離に設定維持しており、B点からF点までの区域においてはローラー群8によって上下バンドを支持すると共に、重合性液状組成物の容積変化に容易に追従できるようにしている。

本発明に用いられる製造装置の一例を具体的に説明したが、本発明の適用装置はこの一例に限定されるものでなく、従来連続キャスト法の製造装置として知られているものに本発明を適用できることは言うまでもない。例えば、重合性液状組成物の移動バンド間の空間への供給口

次に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。実施例中の%は重量%である。

なお実施例中における熱変形温度はJIS K6718に準拠して測定し、重合発泡は得られた板状重合物を肉眼観察によって泡の有無を判定し、加熱発泡は得られた板状重合物を循環式熱風炉に入れて180℃で80分間加熱したのち肉眼観察によって泡の有無を判定した。また還元粘度は得られた板状重合物の0.1%クロロホルム溶液を25℃で測定し、残留モノマーは得られた板状重合物を塩化メチレンに溶解してガスクロマトグラフィーによって測定した。

#### 実施例1

幅500mm、厚さ0.6mmの鏡面仕上げしたステンレススチールバンドを用い、第5図の連続重合装置において、熱水重合を開始するA点からB点までの水平距離は2,900mmでAB間は直線でかつ水平に対して8°傾斜しており、上下バンドをフレーム構造の非回転支持体で



支持しており、BC間の水平距離は2,240mmで曲率半径25,428mmで凹状に彎曲しかつ上下バンドをローラーで支持しており、CF間は直線でその水平距離は4,860mmで水平に対して2.1°傾斜しかつ上下バンドをローラーで支持しており、AFの水平距離10,000mmのうちAD間の6,240mmを85℃の温水で加熱する熱水重合区域とDE間の2,670mmを120℃の熱風で加熱する熱処理区域とEF間の1,090mmを冷風で冷却できる冷却区域を設けた装置を用いた。

この装置のA点側の一端より上下バンド間に、エチルアクリレート8%を含むメチルメタクリレートにアソビスイソブチロニトリル0.001%を添加して80℃で重合させた25℃での粘度が18ボイズで重合率が20%のシラップにビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート0.8%(シラップ100重量部に対し、 $0.75 \times 10^{-3}$ モル部)を溶解させ減圧脱気したものを、

## 実施例2

エチルアクリレート8%を含むメチルメタクリレートにアソビスイソブチロニトリル0.001%を添加して80℃で重合させた25℃での粘度が7ボイズで重合率が15%のシラップに、ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート0.45%(シラップ100重量部に対し、 $1.18 \times 10^{-3}$ モル部)を溶解して減圧脱気したのち、実施例1の装置に供給して重合させた。このときの熱処理区域の温度は120℃であるが、熱水重合区域の温度とバンド移動速度を実施例1とは変え、表1の結果を得た。

表 1

| バンド移動速度<br>(mm/分) | 熱水重合区域 |     | 還元粘度<br>(dl/g) | 残留モノマー<br>(%) | 熱変形温度<br>(℃) |
|-------------------|--------|-----|----------------|---------------|--------------|
|                   | 温度     | 時間  |                |               |              |
| 567               | 85     | 110 | 10             | 0.48          | 100          |
| 488               | 80     | 128 | 10             | 0.47          | 100          |

特開 昭54-53184 (開)

ジオクチルフタレート55%を含有する中空のパイプ状の軟質ポリ塩化ビニルとともに連続的に供給し、上側バンドに5kg/cm<sup>2</sup>、下側バンドに4kg/cm<sup>2</sup>の初期張力を与え、バンド移動速度を545mm/分で駆動させて、8mmの厚みの板状重合物が得られるようにAB間の上下バンド間隔を調整し、シラップが熱水重合区域および熱処理区域を通過するとともに重合させ、冷却区域で冷却して、装置の他端より透明で重合発泡の見られない約8mmの厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品を得た。このとき熱水重合区域および熱処理区域での重合時間はそれぞれ1.4分と4.9分であり、非常に短時間であった。

得られた製品の還元粘度は1.85dl/g、残留モノマーは0.48%で、熱変形温度は102℃であり、加熱発泡は見られなかった。さらに得られた製品を酢酸エチルの蒸気に1時間さらしてもその表面に何も変化が見られなかった。

得られた約8mmの厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の重合にも拘らず重合発泡が見られず、また加熱発泡も見られなかった。

## 実施例8

2-エチルヘキシルアクリレートを適量含有するメチルメタクリレートにアソビスイソブチロニトリル0.001%を添加して80℃で重合させ、25℃での粘度が20ボイズで重合率が25%のシラップを得た。これにビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート0.8%(シラップ100重量部に対し、 $0.75 \times 10^{-3}$ モル部)を溶解して減圧脱気したのち、熱水重合区域の温度が85℃、熱処理区域の温度が125℃である実施例1の装置に供給して重合を行い、表2の結果を得た。

表 2

| シラップ中の2-エチルヘキシルアクリレート (%) | バンド移動速度 (mm/分) | 熱水重合区域 (分) | 還元粘度 (dl/g) | 残留モノマー (%) | 熱処理温度 (℃) |
|---------------------------|----------------|------------|-------------|------------|-----------|
| 8                         | 612            | 10.2       | 1.24        | 0.88       | 98        |
| 7                         | 648            | 9.7        | 1.17        | 0.80       | 87        |

得られた約 8 mm の厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の重合にも拘らず重合発泡が見られず、また加熱発泡も見られなかった。

## 実施例 4

ブチルアクリレートを適量含有するメチルメタクリレートにアソビスイソブチロニトリル 0.001 % を添加して 80℃ で重合させ、25℃ での粘度が 20 ポイズで重合率が 25 % のシラップを得た。これにビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート 0.8 % (シラップ 100 重量部に対し、 $0.75 \times 10^{-3}$  モル部) を溶解して減圧

ながら 90℃ に昇温したのち、2, 2'-アソビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.08 % を加えた。直ちに重合熱による温度上昇がみられ、100~102℃ の還流条件下に 10 分間保持したのち、反応器を冷却した。このとき得られたシラップは 25℃ での粘度が 20 ポイズで、重合率が 25 % であった。

このシラップにビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートの適量を溶解して減圧脱気したのち、熱水重合区域と熱処理区域の温度を変えた実施例 1 の装置に供給して重合を行ない、表 4 の結果を得た。

得られた約 8 mm の厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の重合にも拘らず重合発泡が見られず、また加熱発泡も見られなかった。

脱気したのち、熱水重合区域の温度が 85℃、熱処理区域の温度が 125℃ である実施例 1 の装置に供給して重合を行ない、表 8 の結果を得た。

表 8

| シラップ中のブチルアクリレートの量 (%) | バンド移動速度 (mm/分) | 熱水重合区域 (分) | 還元粘度 (dl/g) | 残留モノマー (%) | 熱処理温度 (℃) |
|-----------------------|----------------|------------|-------------|------------|-----------|
| 8                     | 678            | 9.2        | 1.14        | 0.58       | 97        |
| 7                     | 687            | 9.8        | 1.11        | 0.44       | 90        |

得られた約 8 mm の厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の重合にも拘らず重合発泡が見られず、また加熱発泡も見られなかった。

## 実施例 5

還流冷却器、窒素導入管、温度計、攪拌装置を備えた重合反応器にエチルアクリレート 8 % を含有するメチルメタクリレートを仕込み、反応器内を窒素雰囲気中に保ちつつ攪拌し

| ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート (%) | シラップ 100 重量部に對するモル部数  | バンド移動速度 (mm/分) | 熱水重合区域 |        | 熱処理区域  |        | 還元粘度 (dl/g) | 残留モノマー (%) | 最終温度 (℃) |
|---------------------------------------|-----------------------|----------------|--------|--------|--------|--------|-------------|------------|----------|
|                                       |                       |                | 温度 (℃) | 時間 (分) | 温度 (℃) | 時間 (分) |             |            |          |
| 0.4                                   | $1.01 \times 10^{-3}$ | 884            | 85     | 7.5    | 180    | 8.2    | 0.95        | 0.48       | 100      |
| 0.8                                   | $0.75 \times 10^{-3}$ | 898            | 85     | 9.0    | 125    | 8.9    | 1.21        | 0.75       | 98       |
| 0.15                                  | $0.88 \times 10^{-3}$ | 520            | 85     | 12.0   | 120    | 5.1    | 1.90        | 0.66       | 99       |
| 0.4                                   | $1.01 \times 10^{-3}$ | 548            | 75     | 11.5   | 120    | 4.9    | 1.16        | 0.58       | 100      |

## 実施例 6

実施例 5 の重合反応器にメチルメタクリレート仕込み、2,2-アソビス(2,4-ジメチルバレロニトリル) 0.08% を 90℃ で加え、遠流条件下で重合を行ない、25℃ での粘度が 2.0 ポイズで、重合率が 25% のシラップを得た。

このシラップにビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート 0.15% (シラップ 100 重量部に対し、 $0.88 \times 10^{-3}$  モル部) とラウロイルパーオキサイド 0.08% を溶解して減圧脱気したのち、熱水重合区域の温度が 90℃、熱処理区域の温度が 120℃ の実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度 529 mm/分 で駆動させて重合を行なった。このとき熱水重合区域および熱処理区域での重合時間はそれぞれ 1.8 分と 5.0 分であり、非常に短かった。

得られた透明で重合発泡の見られない約 8 mm の厚みの板状のポリメチルメタクリレート

の製品は還元粘度が 1.75 dL/g、残留モノマーが 1.10% で、熱変形温度は 101℃ であり、加熱発泡は見られなかった。

## 実施例 7

メチルメタクリレートにメタクリル樹脂 (商品名 スミバックス-B, MH、住友化学工業製) を 25% 溶解させたところ 25℃ での粘度は 10 ポイズであった。これにエチルアクリレートを適量添加してシラップとし、ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート 0.2% (シラップ 100 重量部に対し、 $0.50 \times 10^{-3}$  モル部) を溶解させて減圧脱気したのち、熱水重合区域の温度が 85℃、熱処理区域の温度が 125℃ である実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度 594 mm/分 で駆動させて重合を行ない、表 5 の結果を得た。このとき熱水重合区域および熱処理区域での重合時間はそれぞれ 10.5 分と 4.5 分であり、非常に短時間であった。

表 5

| シラップ中のエチルアクリレートの量 (%) | 還元粘度 (dL/g) | 残留モノマー (%) | 熱変形温度 (℃) |
|-----------------------|-------------|------------|-----------|
| 1                     | 1.50        | 0.98       | 101       |
| 5                     | 1.50        | 0.50       | 97        |
| 9                     | 1.50        | 0.48       | 89        |

得られた約 8 mm の厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の重合にも拘らず重合発泡は見られず、また加熱発泡も見られなかった。

## 実施例 8

メチルメタクリレートにメタクリル樹脂 (商品名 スミバックス-B, MH、住友化学工業製) を 25% 溶解させ、これにメチルアクリレートを適量添加してシラップとし、ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート 0.8% (シラップ 100 重量部に対し、 $0.75 \times 10^{-3}$  モル部) を溶解させて減圧脱気したのち、熱水重合区域

の温度が 85℃、熱処理区域の温度が 125℃ である実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度 698 mm/分 で駆動させて重合を行ない、表 6 の結果を得た。このとき熱水重合区域および熱処理区域での重合時間はそれぞれ 9.0 分と 8.9 分であり、非常に短時間であった。

表 6

| シラップ中のメチルアクリレートの量 (%) | 還元粘度 (dL/g) | 残留モノマー (%) | 熱変形温度 (℃) |
|-----------------------|-------------|------------|-----------|
| 8                     | 1.15        | 0.65       | 100       |
| 7                     | 1.15        | 0.50       | 96        |

得られた約 8 mm の厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の重合にも拘らず重合発泡は見られず、また加熱発泡も見られなかった。

## 実施例 9

実施例 5 の重合反応器にエチルアクリレ-

ト5%を含有するメチルメタクリレートを仕込み、2, 2'-アソビス(2, 4-ジメチルパレロニトリル)0.1%を90℃で加え、還流条件下で重合を行ない、25℃での粘度が40ボイズで、重合率が80%のシラップを得た。このシラップに相当量のビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートを溶解させ減圧脱気したのち、熱水重合区域と熱処理区域の温度を変えた実施例1の装置に供給して重合を行ない、表7の結果を得た。

得られた約8mmの厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の重合にも拘らず重合発泡は見られず、また加熱発泡も見られなかった。

| ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート<br>(%) | シラップ100重量部<br>に対するモル比 | バンド移動速度<br>(mm/分) | 熱水重合区域 |       | 熱処理区域 | 還元粘度<br>(dl/g) | 重合モノマー<br>(%) | 熱処理温度<br>(℃) |
|--|-----------------------|-------------------|--------|-------|-------|----------------|---------------|--------------|
|  |                       |                   | 温度(℃)  | 時間(分) |       |                |               |              |
| 0.8                                      | $0.75 \times 10^{-1}$ | 891               | 85     | 7.0   | 180   | 1.10           | 0.41          | 97           |
| 0.45                                     | $1.18 \times 10^{-1}$ | 520               | 70     | 120   | 120   | 1.85           | 0.40          | 97           |

#### 実施例10

実施例5の重合反応器にメチルメタクリレートを仕込み、2, 2'-アソビス(2, 4-ジメチルパレロニトリル)0.1%を90℃で加え、還流条件下で重合を行ない、25℃での粘度が40ボイズで、重合率が80%のシラップを得た。このシラップに相当量のビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートを溶解させ減圧脱気したのち、熱水重合区域と熱処理区域の温度を変えた実施例1の装置に供給して重合を行ない、表8の結果を得た。

得られた約8mmの厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも短時間の重合にも拘らず重合発泡は見られず、また加熱発泡も見られなかった。

| ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート<br>(%) | シラップ100重量部<br>に対するモル比 | バンド移動速度<br>(mm/分) | 熱水重合区域 |       | 熱処理区域 | 還元粘度<br>(dl/g) | 重合モノマー<br>(%) | 熱処理温度<br>(℃) |
|--|-----------------------|-------------------|--------|-------|-------|----------------|---------------|--------------|
|  |                       |                   | 温度(℃)  | 時間(分) |       |                |               |              |
| 0.1                                      | $0.25 \times 10^{-1}$ | 446               | 80     | 14.0  | 120   | 2.80           | 0.78          | 104          |
| 0.08                                     | $0.20 \times 10^{-1}$ | 462               | 85     | 18.5  | 120   | 2.80           | 0.77          | 104          |

## 実施例 1 1

実施例 1 0 で得られたシラップにビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート 0.1% (シラップ 100 重量部に対し、 $0.25 \times 10^{-3}$  モル部) とラウロイルパーオキサイド 0.06% を溶解させて減圧脱気したのち、熱水重合区域の温度が 90℃、熱処理区域の温度が 120℃ である実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度 548 mm/分 で駆動させて重合を行なった。このとき熱水重合区域および熱処理区域での重合時間はそれぞれ 11.6 分と 4.9 分であり、非常に短時間であった。

得られた透明で重合発泡の見られない約 8 mm の厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品は還元粘度が 2.05 dL/g、残留モノマーが 0.86% で、熱変形温度は 108℃ であり、加熱発泡は見られなかった。

## 実施例 1 2

実施例 5 の重合反応器にエチルアクリレー

ト 5% を含有するメチルメタクリレートを仕込み、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.08% を 90℃ で加え、還流条件下で重合を行ない、25℃ での粘度が 2.0 ポイズで、重合率が 25% のシラップを得た。このシラップにビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート 0.8% (シラップ 100 重量部に対し、 $0.75 \times 10^{-3}$  モル部) を溶解させて減圧脱気したのち、熱水重合区域の温度が 85℃、熱処理区域の温度が 125℃ である実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度を種々変えて駆動させて重合を行ない、表 9 の結果を得た。

表 9

| バンド移動速度<br>(mm/分) | 熱水重合区域<br>(分) | 熱処理区域<br>(分) | 還元粘度<br>(dL/g) | 残留モノマー<br>(%) | 熱変形温度<br>(℃) |
|-------------------|---------------|--------------|----------------|---------------|--------------|
| 784               | 8.5           | 3.6          | 1.28           | 0.54          | 96           |
| 584               | 11.7          | 5.0          | 1.28           | 0.86          | 97           |

得られた約 8 mm の厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも重合発泡が見られず、また加熱発泡も見られなかった。さらに表 9 より重合時間を短くしても品質的に問題のないことが明らかである。

## 実施例 1 8

メチルメタクリレートにメタクリル樹脂(商品名スミペックス-B、MH、住友化学工業特製)を 25% 溶解させ、これにエチルアクリレート 8% を添加してシラップとし、適当量のビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートを溶解させて減圧脱気し、A B 間の上下バンド間隔を 4 mm の厚みの板状重合物が得られるように調整した実施例 1 の装置に供給して、熱水重合区域と熱処理区域およびバンド移動速度を種々変えて駆動させて重合を行ない、表 10 の結果を得た。

得られた約 4 mm の厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも厚み

が大きくなったにも拘らず重合時間が短くて重合発泡が見られず、また加熱発泡も見られなかった。

| ビス(4-ターシャリブチルクロヘキシル)パーオキシジカーボネート<br>(%) | シラップ100重量部<br>に対するモル数 | バンド移動速度<br>(mm/分) | 熱水重合区域<br>温度(時間) | 熱処理区域<br>温度(時間) | 還元粘度<br>(dl/g) | 残留モノマー<br>(%) | 熱変形温度<br>(℃) |
|---|-----------------------|-------------------|------------------|-----------------|----------------|---------------|--------------|
|   |                       |                   |                  |                 |                |               |              |
| 0.15                                    | $0.88 \times 10^{-3}$ | 480               | 80 14.5          | 120 6.2         | 1.76           | 0.68          | 99           |
| 0.8                                     | $0.75 \times 10^{-3}$ | 664               | 85 9.4           | 180 4.0         | 1.18           | 0.98          | 97           |
| 0.5                                     | $1.26 \times 10^{-3}$ | 589               | 75 10.6          | 125 4.5         | 0.86           | 0.88          | 97           |

| ビス(4-ターシャリブチルクロヘキシル)パーオキシジカーボネート<br>(%) | シラップ100重量部<br>に対するモル数 | バンド移動速度<br>(mm/分) | 熱水重合区域<br>温度(時間) | 熱処理区域<br>温度(時間) | 還元粘度<br>(dl/g) | 残留モノマー<br>(%) | 熱変形温度<br>(℃) |
|---|-----------------------|-------------------|------------------|-----------------|----------------|---------------|--------------|
|   |                       |                   |                  |                 |                |               |              |
| 0.2                                     | $0.50 \times 10^{-3}$ | 822               | 70 19.4          | 120 8.8         | 1.60           | 0.64          | 95           |
| 0.8                                     | $0.75 \times 10^{-3}$ | 286               | 65 21.8          | 120 9.8         | 1.55           | 0.66          | 95           |

## 実施例 14

実施例 12 で得られたシラップに適当量のビス(4-ターシャリブチルクロヘキシル)パーオキシジカーボネートを溶解させて減圧脱気し、A B 間の上下バンド間隔を 5 mm の厚みの板状重合物が得られるように調整した実施例 1 の装置に供給して、熱水重合区域の温度およびバンド移動速度を種々変えて駆動させて重合を行ない、表 11 の結果を得た。

得られた約 5 mm の厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも厚みが大きくなったにも拘らず重合発泡は見られず、また加熱発泡も見られなかった。

## 実施例 15

実施例 6 で得られたシラップにジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネートの 50% ジブチルфтаレート溶液 0.12% (シラップ 100 重量部に対し、同ジカーボネートが  $0.26 \times 10^{-3}$  モル部) を溶解して減圧脱気したのち、熱水重合区域の温度が 85℃、熱処理区域の温度が 120℃ の実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度 878 mm/分 で駆動させて重合を行なった。このとき熱水重合区域および熱処理区域での重合時間はそれぞれ 16.5 分と 7.1 分であった。

得られた透明で重合発泡の見られない約 8 mm の厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品は還元粘度が 2.89 dl/g、残留モノマーが 1.22% で、熱変形温度は 102℃ であり、加熱発泡は見られなかった。さらに得られた製品を酢酸エチルの蒸気に 1 時間さらしてもその表面に何も変化が見られなかった。

## 実施例 16

実施例 8 で得られたシラップにジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネートの 5.0% ジブチルフタレート溶液 0.18% (シラップ 10.0 重量部に対し、同ジカーボネートが  $0.28 \times 10^{-3}$  モル部) を溶解して減圧脱気したのち、熱水重合区域の温度が 80℃、熱処理区域の温度が 120℃ の実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度 887 mm/分で駆動させて重合を行なった。このとき熱水重合区域および熱処理区域での重合時間はそれぞれ 18.5 分と 7.9 分であった。

得られた透明で重合発泡の見られない約 8 mm の厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品は残留モノマーが 0.61% で、熱変形温度は 104℃ であり、加熱発泡は見られなかった。

## 実施例 17

実施例 6 で得られたシラップにジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネートの 5.0% ジ

0.08% を溶解して減圧脱気した。そして得られる板状重合物の厚みが 5 mm となるように上下バンド間隔を調整した実施例 1 の装置に供給して、熱水重合区域の温度を 75℃、熱処理区域の温度を 180℃ にして、バンド移動速度を 297 mm/分で駆動させて重合を行なった。

得られた透明で重合発泡の見られない約 5 mm の厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品は還元粘度が 1.79 dL/g、残留モノマーが 0.60%、熱変形温度が 108℃ であり、加熱発泡は見られなかった。

## 実施例 19

実施例 6 で得られたシラップにジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネートの 5.0% ジブチルフタレート溶液 0.18% (シラップ 10.0 重量部に対し、同ジカーボネートが  $0.88 \times 10^{-3}$  モル部) を溶解して減圧脱気したのち、熱水重合区域の温度を 70℃、熱処理区域の温度を 120℃ にした実施例 18 の

ブチルフタレート溶液 0.1% (シラップ 10.0 重量部に対し、同ジカーボネートが  $0.21 \times 10^{-3}$  モル部) を溶解して減圧脱気した。そして得られる板状重合物の厚みが 4 mm となるように上下バンド間隔を調整した実施例 1 の装置に供給し、熱水重合区域の温度を 80℃、熱処理区域の温度を 180℃ にして、バンド移動速度を 297 mm/分で駆動させて重合を行なった。

得られた板状のポリメチルメタクリレートの製品の厚みは約 4 mm で重合発泡は見られなかった。また製品の還元粘度は 2.55 dL/g、残留モノマーは 0.89%、熱変形温度は 108.5℃ であり、加熱発泡は見られなかった。

## 実施例 18

実施例 6 で得られたシラップにジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネートの 5.0% ジブチルフタレート溶液 0.14% (シラップ 10.0 重量部に対し、同ジカーボネートが  $0.80 \times 10^{-3}$  モル部) とラウロイルパーオキサイド

装置に供給して、バンド移動速度を 271 mm/分で駆動して重合を行なった。

得られた透明で重合発泡の見られない約 5 mm の厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品は還元粘度が 1.61 dL/g、残留モノマーが 0.55%、熱変形温度が 108℃ であり、加熱発泡は見られなかった。

## 実施例 20

実施例 10 で得られたシラップにジ-iso-ブチルパーオキシジカーボネートの 5.0% トルエン溶液 0.14% (シラップ 10.0 重量部に対し、同ジカーボネートが  $0.80 \times 10^{-3}$  モル部) を溶解して減圧脱気したのち、熱水重合区域の温度が 85℃、熱処理区域の温度が 180℃ の実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度 520 mm/分で駆動させて重合を行なった。このとき熱水重合区域および熱処理区域での重合時間はそれぞれ 12 分と 5.18 分であった。

得られた透明で重合発泡の見られない約 8

■の厚みの板状のポリメチルメタクリレート  
の製品は残留モノマーが1.06%、熱変形温  
度は101℃であり、加熱発泡は見られな  
かった。さらに得られた製品を酢酸エチルの蒸  
気中に1時間さらしてもその表面に何も変化が  
見られなかった。

## 実施例 2 1

実施例 5 の重合反応器にメチルアクリレ  
ート8%を含有するメチルメタクリレートをし  
込み、2,2'-アソビス(2,4-ジメチル  
パレロニトリル)0.1%を90℃で加え、還  
流条件下で重合を行ない、25℃での粘度が  
88ポイズで重合率が80%のシラップを得  
た。このシラップにジ-iso-ブチルパーオ  
キシジカ-ボネートの50%トルエン溶液  
0.17% (シラップ100重量部に対し、同  
ジカ-ボネートが $0.86 \times 10^{-3}$ モル部)を溶解  
して減圧脱気したのち、熱水重合区域の温度  
が85℃、熱処理区域の温度が180℃の実  
施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度

567mm/分で駆動させて重合を行なった。こ  
のとき熱水重合区域および熱処理区域での重  
合時間はそれぞれ11分と4.7分であった。

得られた透明で重合発泡の見られない約8  
■の厚みの板状のポリメチルメタクリレート  
の製品は還元粘度が1.98dL/g、残留モノ  
マーは0.91%で、熱変形温度は100℃であ  
り、加熱発泡は見られなかった。さらに得ら  
れた製品を酢酸エチルの蒸気中に1時間さらし  
てもその表面に何も変化が見られなかった。

## 実施例 2 2

実施例 9 で得られたシラップにジ-2<sup>エ</sup>チ  
ルヘキシルパーオキシジカ-ボネートの50  
%ジオクチルフタレート溶液0.52% (シラ  
ップ100重量部に対し、同ジカ-ボネート  
が $0.75 \times 10^{-3}$ モル部)を溶解して減圧脱気し  
たのち、熱水重合区域の温度が85℃、熱処  
理区域の温度が180℃の実施例 1 の装置に  
供給して、バンド移動速度780mm/分で駆動  
させて重合を行なった。このとき熱水重合区

域および熱処理区域での重合時間はそれぞれ  
8分と8.42分であった。

得られた透明で重合発泡の見られない約8  
■の厚みの板状のポリメチルメタクリレート  
の製品は還元粘度が1.50dL/g、残留モノ  
マーが0.66%、熱変形温度は95℃であり、  
加熱発泡は見られなかった。さらに得られた  
製品を酢酸エチルの蒸気中に1時間さらしても  
その表面に何も変化が認められなかった。

## 実施例 2 8

メチルメタクリレートにメタクリル樹脂  
(商品名スミベックス-B, MH、住友化学  
工業<sup>(株)</sup>製)を80%溶解させ、さらにこれに  
メチルアクリレート1%を添加してシラップ  
とし、ジ-2<sup>エ</sup>チルヘキシルパーオキシジカ  
-ボネートの50%ジオクチルフタレート溶  
液0.11% (シラップ100重量部に対し、  
同ジカ-ボネートが $0.16 \times 10^{-3}$ モル部)を溶  
解して減圧脱気したのち、熱水重合区域の温  
度が90℃、熱処理区域の温度が180℃の

実施例 1 の装置に供給して、バンド移動速度  
890mm/分で駆動させて重合を行なった。

得られた透明で重合発泡の見られない約8  
■の厚みの板状のポリメチルメタクリレート  
の製品は残留モノマーが1.25%、熱変形温  
度が99℃で加熱発泡は見られなかった。

## 実施例 2 4

メチルメタクリレートにメタクリル樹脂  
(商品名スミベックス-B, MH、住友化学  
工業<sup>(株)</sup>製)を27.5%溶解させ、これに相当  
量のジ-iso-ブチルパーオキシジカ-ボネ  
ートの50%トルエン溶液を溶解させて減圧  
脱気し、実施例 1 の装置に供給して、熱水重  
合区域と熱処理区域の温度およびバンド移動  
速度を種々変えて重合を行ない、表12の結  
果を得た。



表 1 2

| シ-180-アセチルセルロースカゼインの50%トロン溶液 | %    | シラップ100重量部<br>に対するモル比 | バンド移動速度<br>(mm/分) | 熱水重合区域 |       | 熱処理区域 |       | 還元粘度<br>(dL/g) | 残留モノマー<br>(%) | 熱処理温度<br>(℃) |
|------------------------------|------|-----------------------|-------------------|--------|-------|-------|-------|----------------|---------------|--------------|
|                              |      |                       |                   | 温度(℃)  | 時間(分) | 温度(℃) | 時間(分) |                |               |              |
|                              | 0.18 | $0.88 \times 10^{-1}$ | 520               | 85     | 12    | 185   | 5.1   | 1.99           | 1.17          | 99           |
|                              | 0.16 | $0.84 \times 10^{-1}$ | 416               | 80     | 15    | 180   | 6.4   | 2.10           | 0.79          | 101          |
|                              | 0.15 | $0.82 \times 10^{-1}$ | 347               | 75     | 18    | 120   | 7.7   | 2.45           | 0.45          | 103          |

表 1 8

| ラウロイルパーオキサイド<br>(%) | バンド移動速度<br>(mm/分) | 熱水重合区域<br>(分) | 熱処理区域<br>(分) | 還元粘度<br>(dL/g) | 残留モノマー<br>(%) | 熱処理温度<br>(℃) | 重合発泡 | 加熱発泡 |
|---------------------|-------------------|---------------|--------------|----------------|---------------|--------------|------|------|
| 10                  | 847               | 18.0          | 7.7          | 1.52           | 0.40          | 97           | なし   | あり   |
| 20                  | 446               | 14.0          | 6.0          | 0.95           | 0.55          | 96           | あり   | あり   |

特開 昭54-53184(17)

得られた約8mmの厚みの板状の透明なポリメチルメタクリレートの製品はいずれも重合発泡が見られず、また加熱発泡も見られなかった。

## 参考例 1

実施例12で得られたシラップに相当量のラウロイルパーオキサイドを溶解させて減圧脱気し、熱水重合区域の温度が80℃、熱処理区域の温度が120℃である実施例1の装置に供給して、バンド移動速度を変えて駆動させて重合を行ない、表18の約8mmの厚みの板状重合物を得た。

表18より、重合開始剤としてラウロイルパーオキサイドを用いて短時間で重合を行なった場合、重合時間が短くなるほど重合発泡が起り、さらに加熱発泡がいずれにも起り好ましくない。

## 参考例 2

実施例5で得られたシラップに相当量の2'-アソビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)を溶解させて減圧脱気し、熱水重合区域の温度が80℃、熱処理区域の温度が120℃である実施例1の装置に供給して、バンド移動速度を変えて駆動させて重合を行ない、表14の約8mmの厚みの板状重合物を得た。

表14より、重合開始剤として2'-アソビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)を用いて短時間で重合を行なった場合、重合時間が短くなるほど重合発泡が起り、さらに加熱発泡がいずれにも起り好ましくない。

| 2,2'-アゾビス<br>(2,4-ジメチル<br>ペンタニトリル)<br>(%) | バンド移動速度<br>(mm/分) | 熱水重合区域<br>(分) | 熱処理区域<br>(分) | 還元剤<br>(dl/g) | 残留モノマー<br>(%) | 熱発泡温度<br>(℃) | 重合発泡 | 加熱発泡 |
|---|-------------------|---------------|--------------|---------------|---------------|--------------|------|------|
| 0.1                                       | 847               | 18.0          | 7.7          | 1.76          | 0.81          | 101          | なし   | あり   |
| 0.2                                       | 446               | 14.0          | 6.0          | 1.26          | 0.82          | 102          | あり   | あり   |

| ビス(4-ターシャリブチル<br>シクロヘキシル)パーオキ<br>シドレート<br>(%) | シラップ100量<br>に對する<br>モノ量 | バンド移動速度<br>(mm/分) | 熱水重合区域 |      | 熱処理区域 |     | 還元剤<br>(dl/g) | 残留モノマー<br>(%) | 重合発泡 | 加熱発泡 |
|---|-------------------------|-------------------|--------|------|-------|-----|---------------|---------------|------|------|
|   |                         |                   | 温度     | 時間   | 温度    | 時間  |               |               |      |      |
| 0.65  | $1.68 \times 10^{-3}$   | 990               | 85     | 6.8  | 130   | 2.7 | 0.72          | 0.50          | なし   | あり   |
| 0.65  | "                       | 567               | 70     | 11.0 | 120   | 4.7 | 0.98          | 0.80          | なし   | あり   |
| 0.15  | $0.88 \times 10^{-3}$   | 480               | 98     | 13.0 | 120   | 5.6 | 1.65          | 6.0           | あり   | -    |

特開 昭54-53184 (18)

#### 参考例 8

メチルメタクリレートにメタクリル樹脂  
(商品名スミベックス-B、MH、住友化学  
工業特製)を25%溶解させ、これにメチル  
アクリレート8%を添加してシラップとし、  
ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)  
パーオキシジカーボネートを溶解させて減圧  
脱気したのち、熱水重合区域と熱処理区域の  
温度を変えた実施例1の装置に供給して重合  
を行ない、表15の約8mmの厚みの板状重合  
物を得た。

表15より、重合開始剤の量が本発明の範  
囲より多いときは重合時間が非常に短くなっ  
て重合発泡は起らないが、加熱発泡が起るた  
め好ましくない。

一方、重合開始剤の量が適量であっても、  
熱水重合区域の温度が本発明の範囲を越える  
ときは重合発泡が起るとともに重合が完結せ  
ず、残留モノマーが非常に多くなるため好ま  
しくない。

#### 参考例 4

メチルメタクリレートにメタクリル樹脂  
(商品名スミベックス-B、MH、住友化学  
工業特製)を25%溶解してシラップとし、  
ビス(4-ターシャリブチルシクロヘキシル)  
パーオキシジカーボネートを溶解して減圧脱  
気したのち、熱水重合区域の温度を変えた実  
施例1の装置に供給して、重合発泡が起らな  
いようにバンド移動速度を調節しながら駆動  
して重合を行ない、表16の結果を得た。

| ビニルモノマー<br>シラップ100重量部<br>に対するモル部 | バンド移動速度<br>(mm/分) | 熱水重合区域<br>温度(℃) | 熱処理区域<br>温度(℃) | 還元粘度<br>(dl/g) | 残留モノマー<br>(%) | 熱変形温度<br>(℃) |
|----------------------------------|-------------------|-----------------|----------------|----------------|---------------|--------------|
|                                  |                   |                 |                |                |               |              |
| 0.02                             | 166               | 70              | 120            | 4.89           | 0.98          | 108          |
| 0.8                              | 194               | 55              | 120            | 8.46           | 0.92          | 108          |

このとき熱水重合区域および熱処理区域での重合時間はそれぞれ20分、8.6分と長時間を要したにもかかわらず、熱水重合区域で重合が未だ充分進んでいなかったため熱処理区域で発泡し、満足な約8mmの厚みの板状重合物を得ることはできなかった。

#### 参考例6

実施例6のシラップにジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネートの50%ジブチルфтаレート溶液0.94%（シラップ100重量部に対し、同ジカーボネートが $2.01 \times 10^{-4}$ モル部）を溶解して減圧脱気し、熱水重合区域の温度が85℃、熱処理区域の温度が180℃の実施例1の装置に供給し、バンド移動速度780mm/分で駆動させて重合を行なった。このとき熱水重合区域及び熱処理区域での重合時間はそれぞれ8分及び8.4分であった。

得られた板状の約8mmの厚みのポリメチルメタクリレートの製品は還元粘度が0.66dl/g、残留モノマーが1.17%、熱変形温度が108

特開昭54-53184(19)

得られた約8mmの厚みの板状のポリメチルメタクリレートの製品はいずれも重合発泡も加熱発泡も見られなかった。しかし表16より、重合開始剤の量が本発明の範囲より少ないとき、あるいは重合開始剤の量が適切であっても熱水重合区域の温度が本発明の範囲より低いときはいずれも重合時間が長くなって生産性が低下するため好ましくない。

#### 参考例5

メチルメタクリレートにアソビスイソブチロニトリル0.001%を添加して80℃で重合させた25℃での粘度が2ボイズで重合率が8.4%のシラップに、ジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネートの50%ジブチルфтаレート溶液0.28%（シラップ100重量部に対し、同ジカーボネートが $0.49 \times 10^{-4}$ モル部）を溶解して減圧脱気し、熱水重合区域の温度が85℃、熱処理区域の温度が180℃の実施例1の装置に供給し、バンド移動速度812mm/分で駆動させて重合を行なった。

で、重合発泡は見られなかったが、加熱発泡が見られた。

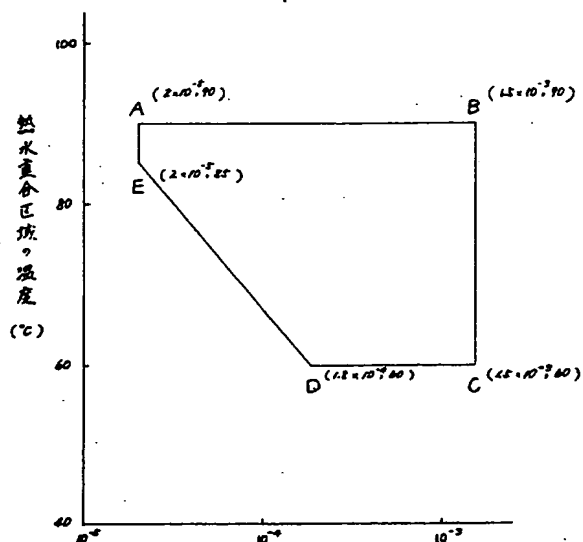
#### 参考例7

実施例6のシラップにジ-sec-ブチルパーオキシジカーボネートの50%ジブチルфтаレート溶液0.47%（シラップ100重量部に対し、同ジカーボネートが $1.00 \times 10^{-4}$ モル部）を溶解して減圧脱気し、熱水重合区域の温度を55℃、熱処理区域の温度を180℃の実施例1の装置に供給し、バンド移動速度812mm/分で駆動させて重合を行なった。このとき熱水重合区域及び熱処理区域での重合時間はそれぞれ20分、8.6分と長時間を要したにもかかわらず、熱水重合区域で重合が充分進んでいなかったため熱処理区域で発泡し、満足な約8mmの厚みの板状重合物を得ることはできなかった。

#### 4. 図面の簡単な説明

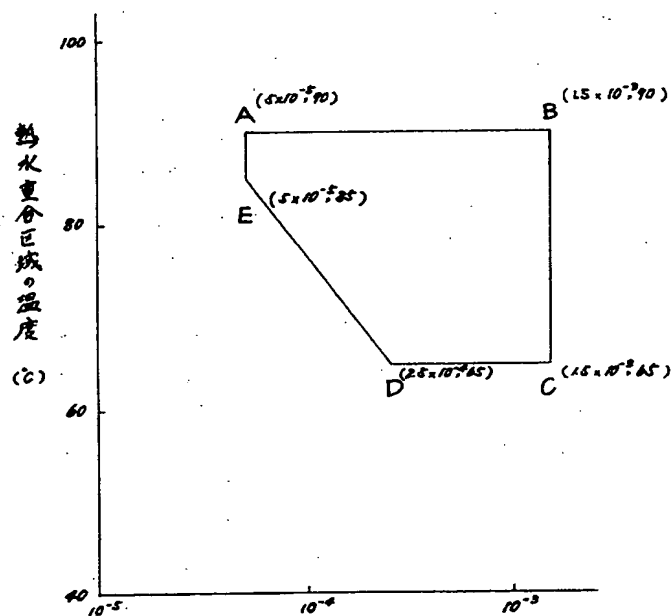
第1図は本発明範囲のシラップ100重量部に対するジアルキルパーオキシジカーボネート

図 1



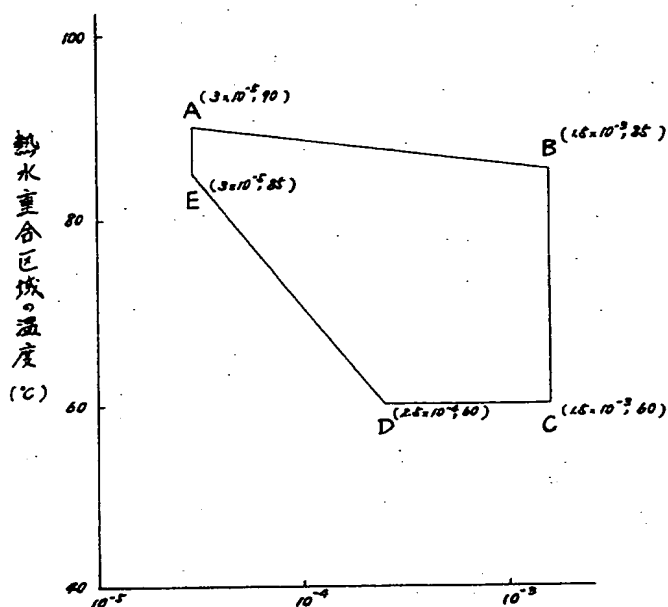
ジアルキルパーオキシカーボネートの量  
(シラップ 100 重量部に対するモル部数)

図 2



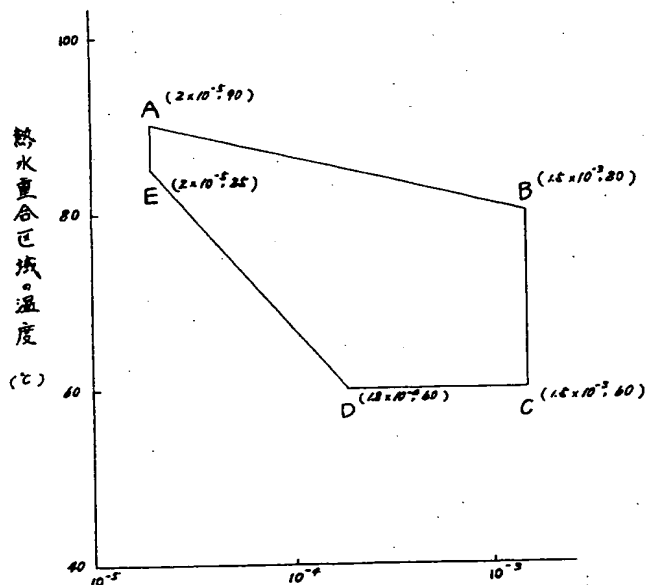
ジアルキルパーオキシカーボネートの量  
(シラップ 100 重量部に対するモル部数)

図 3



ジアルキルパ-オキシジカ-ボネートの量  
(シラブ100重量部に対するモル部数)

図 4



ジアルキルパ-オキシジカ-ボネートの量  
(シラブ100重量部に対するモル部数)

図 5

